

Polybromierte Diphenylether (PBDE) in tierischen Lebensmitteln Polybrominated diphenylether (PBDE) in animal food

M. GENSLER

Zusammenfassung

Polybromierte Diphenylether (PBDE) stellen eine dominierende Gruppe der Flammschutzmittel dar. Aufgrund ihrer Persistenz und hohen Fettlöslichkeit reichern sich PBDE in der Umwelt und auch in der Nahrungskette an. Dies führt in der Folge zu einer Belastung der Lebensmittel – am höchsten bei tierischen Produkten –, welche die Hauptkontaminationsquelle des Menschen darstellen. Diese Klasse von Kontaminanten birgt für den Menschen ein Gefahrenpotenzial, welches – bedingt durch die lange Verweilzeit dieser Kontaminanten im menschlichen Körper – nur durch Minimierung ihrer Aufnahme reduziert werden kann. Es ist daher notwendig, einen Überblick über das Ausmaß der Kontamination von tierischen Lebensmitteln zu erlangen. Deshalb wurde eine Analysenmethode entwickelt und evaluiert, die eine sichere und empfindliche Bestimmung der PBDE-Kongeneren in diesen Lebensmitteln erlaubt. Mittels dieser Methode erfolgte die Bestimmung der PBDE-Gehalte und -Muster an 103 Proben verschiedener tierischer Lebensmittel, die einem für den deutschen Verbraucher repräsentativen Probenpool entstammten. Die Medianwerte für den Gesamt-PBDE-Gehalt (Summenparameter aus den Gehalten der Kongeneren BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154 und 183) waren 0,77 µg/kg für Fisch, 0,36 µg/kg für Schweine-/Rindfleisch, 0,25 µg/kg für Hühner-/Putenfleisch, 0,33 µg/kg für Eier, 0,27 µg/kg für Butter und 0,42 µg/kg für Quark-/Käse-Produkte, wobei die Gehalte für Fisch auf Frischmasse und die der übrigen tierischen Lebensmittel auf den Fettgehalt bezogen wurden. Die Ergebnisse belegen deutlich, dass Fisch erheblich höher mit PBDE kontaminiert ist als die nicht aquatisch tierischen Lebensmittel bei gleichzeitig abweichendem Kongenerenmuster. Bei Fisch ist BDE 47 Hauptkongener, während bei den nicht aquatisch tierischen Lebensmitteln BDE 47 und 99 dominieren, bei im Mittel gleicher Gewichtung. In einigen nicht aquatisch tierischen Lebensmittelproben wurden sehr hohe Konzentrationen an BDE 183 und 209 gefunden (hot spots). Die Ergebnisse lassen vermuten, dass die PBDE-Gehalte der Lebensmittel von verschiedenen Faktoren wie Tierart, Fettgehalt und spezifische Parameter der Tierhaltung beeinflusst werden. Die präsentierten Daten sollen als ein deutscher Beitrag in ein geplantes EU-Monitoring-Projekt einfließen.

Schlüsselwörter	Polybromierte Diphenylether – PBDE – Analysenmethode – GC/HRMS – Lebensmittel – Flammschutzmittel – Kongenerenmuster
Key Words	polybrominated diphenylether – PBDE – analysis method – GC/HRMS – food – flame retardants – congener pattern

Summary

Polybrominated diphenylethers (PBDE) are an important class in the group of flame retardants. Due to their persistence PBDE accumulate in environment, food chain and finally in food products, especially in those of animal origin which are the main source of contamination for humans. This group of contaminants represents a risk for man, which can only be reduced by minimisation of uptake. For this purpose an analytical method for the selective and sensitive determination of PBDE congeners in food was developed and evaluated. With this method 103 samples of various types of animal food products originating from a pool which was representative for the German consumer were checked for PBDE-contents and -patterns. The median values of total PBDE-content (sum of BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154 and 183) were 0.77 µg/kg for fish, 0.36 µg/kg for pork/beef, 0.25 µg/kg for chicken/turkey

meat, 0.33 µg/kg for egg, 0.27 µg/kg for butter and 0.42 µg/kg for curd/cheese products, related to fresh weight for fish and to fat content for the other animal food products. Results clearly demonstrate that fish is considerably higher contaminated with PBDE than non aquatic animal food showing simultaneously also a differing congener pattern. The main congener in fish was BDE 47 while in non aquatic food products BDE 47 and 99, respectively, dominated. In some non aquatic food samples extremely high concentrations of BDE 183 and 209 were found (hot spots). Results indicate that PBDE concentrations of food products are influenced by different factors like animal species, fat content and special features of animal husbandry. The presented data are to be integrated as a German contribution into a planned EU-monitoring project.

Einleitung

Viele Staaten haben für Güter des täglichen Gebrauchs strenge Flammschutzvorschriften erlassen. Polybromierte Diphenylether werden deshalb – als eine dominierende Gruppe der Flammschutzmittel – in einer Vielzahl solcher Produkte, zum Beispiel in Computern, Fernsehgeräten, Polstermöbeln und Textilien, mit Gewichtsanteilen bis zu 30 % verwendet (HALE *et al.*, 2002). Der Einsatz von PBDE ist von 1970 ausgehend bis in die Gegenwart kontinuierlich angestiegen, und der derzeitige Verbrauch liegt weltweit bei ca. 70 000 t jährlich (BROMINE SCIENCE AND ENVIRONMENTAL FORUM, 2006).

In der Industrie werden PBDE in Form dreier Produkte eingesetzt (ALAE *et al.*, 2003). Das Penta-Produkt besteht aus BDE 47, 99, 100, 153 u. 154 (HALE *et al.*, 2001; SJÖDIN *et al.*, 1998), das Octa-Produkt aus verschiedenen hexa- bis nonabromierten Kongeneren und das Deca-Produkt zu ca. 98 % aus dem dekabromierten Kongener, BDE 209 (ALAE *et al.*, 2003). Gemäß EU-Richtlinie 76/769/

EEC (24. Novelle/2003/11/EC) vom 06. Februar 2003 (EUROPÄISCHE KOMMISSION, 2003) ist in Europa die Verwendung und der Handel mit dem Penta- und Octa-Gemisch wie auch mit Produkten, die diese Stoffe enthalten, verboten. Somit wird zurzeit nahezu ausschließlich das Deca-Produkt verwendet.

Bei den PBDE (Abb. 1) existieren 209 Kongenere, die zur Unterscheidung entsprechend der Bromanzahl fortlaufend nummeriert werden. Relevant bezüglich Toxizität und Vorkommen in der Umwelt bzw. Nahrungskette sind vor allem 8 Kongenere – BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 und 209 –, auf die auch ein geplantes EU-Monitoring fokussiert (SCIENTIFIC PANEL ON CONTAMINANTS IN THE FOOD CHAIN, 2006).

Durch Herstellung, Verarbeitung und Gebrauch der mit PBDE behandelten Gegenstände sowie durch Müllverbrennung und -endlagerung gelangen die PBDE in die Umwelt. Aufgrund ihrer Lipophilie und Persistenz reichern sie sich in der Nahrungskette an, wodurch auch eine

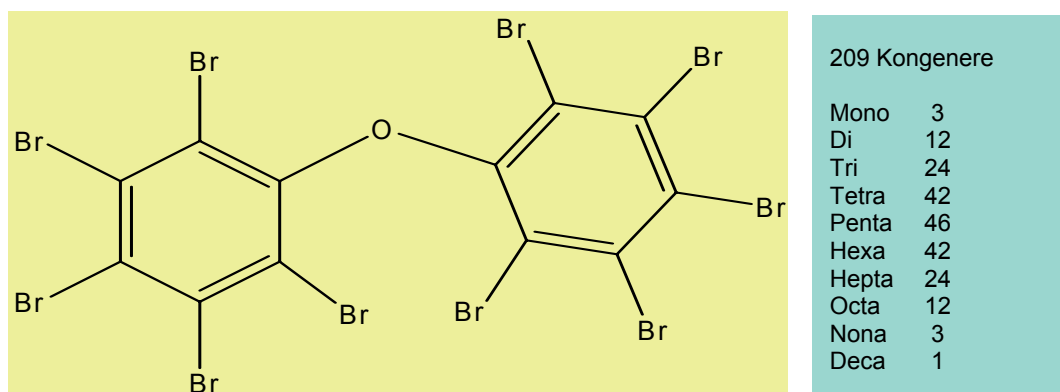


Abb. 1: Chemische Struktur von BDE 209 und Anzahl der Kongenere bei den einzelnen Bromierungsgraden

Kontamination des Menschen möglich wird. Im Gegensatz zu Dioxinen und PCB, wo Anwendungsverbote und geeignete Maßnahmen zur Vermeidung eine allmähliche Absenkung der Gehalte bewirken, geht der Trend bei den PBDE-Gehalten kontinuierlich nach oben. Aufgrund der langen Halbwertszeiten, v.a. der niederbromierten Kongenere, wird diese Stoffgruppe auch noch für Jahrzehnte Probleme bereiten.

PBDE zeigen bei Aufnahme neurotoxische Wirkungen, welche zum Beispiel mit Hyperaktivität oder mit Defiziten im Lernverhalten einhergehen (ERIKSSON *et al.*, 2001; ERIKSSON, VIBERG, FISCHER *et al.*, 2002; ERIKSSON, VIBERG, JAKOBSSON *et al.*, 2002). Desweiteren treten sie in Interaktion mit dem Schilddrüsenhormonsystem (McDONALD, 2002; ZHOU *et al.*, 2001). Aufgrund dieser nachgewiesenen Wirkungen auf die Gesundheit des Menschen und einer durch ihre Ähnlichkeit zu den PCB vermuteten, kanzerogenen oder mutagenen Wirkung (DE WINTERSORKINA *et al.*, 2006) stellen diese Kontaminanten ein erhebliches Gefahrenpotenzial für den Menschen dar, welches nur – bedingt durch die lange Verweilzeit von Jahren im menschlichen Körper (GEYER *et al.*, 2004) – durch Minimierung ihrer Aufnahme vermieden werden kann.

Die Hauptbelastungsquelle des Menschen bezüglich der PBDE stellen Nahrungsmittel dar (SALOMON, 2005; WEBSTER *et al.*, 2005), wobei das Kontaminationsniveau bei tierischen Lebensmitteln am höchsten ist. Es ist daher dringend notwendig, einen Überblick über den Grad der Belastung von tierischen Lebensmitteln zu erlangen. In der hier präsentierten Studie wurden die PBDE-Gehalte und -Kongenerenverteilungen (fokussiert auf die 8 relevanten Kongenere) von 103 Lebensmittelproben tierischen Ursprungs – Produktgruppen waren Fisch, Schweine-/Rindfleisch, Hühner-/Putenfleisch, Eier, Butter und Quark/Käse –, die aus einem für den deutschen Verbraucher repräsentativen Probenpool stammten, mit der von uns entwickelten Methode bestimmt.

Material und Methoden

Die Lebensmittelproben stammten aus einem für den deutschen Verbraucher repräsentativen Probenpool, welcher im Rahmen eines Forschungsvorhabens zur Statuserhebung von Dioxin- und PCB-Gehalten in vom Tier stammenden Lebensmitteln aus Deutschland generiert wurde. Das Forschungsprojekt begann im Jahr 2004, wurde vom Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) unterstützt und vom ehemaligen Institut für Chemie und Physik der BfEL, jetzt Arbeitsgruppe Analytik, MRI, Kulmbach koordiniert.

Die Analysenmethode ist in Abbildung 2 dargestellt. Die homogenisierten Lebensmittelproben wurden lyophilisiert und anschließend einer beschleunigten Lösungsmittelextraktion (ASE) unterzogen. Die Extraktionskartuschen wurden mit Lyophilisat, Seesand und Trockenmittel gefüllt, außerdem wurden markierte ¹³C-Standards zugesetzt. Die Extraktion erfolgte mittels n-Hexan bei 100 °C und 100 bar Druck. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Stickstoffstrom entfernt, der Extraktionsrückstand in einem Cyclohexan/Ethylacetat-Gemisch gelöst und auf eine mit Bio-beads gefüllte Glassäule aufgegeben.

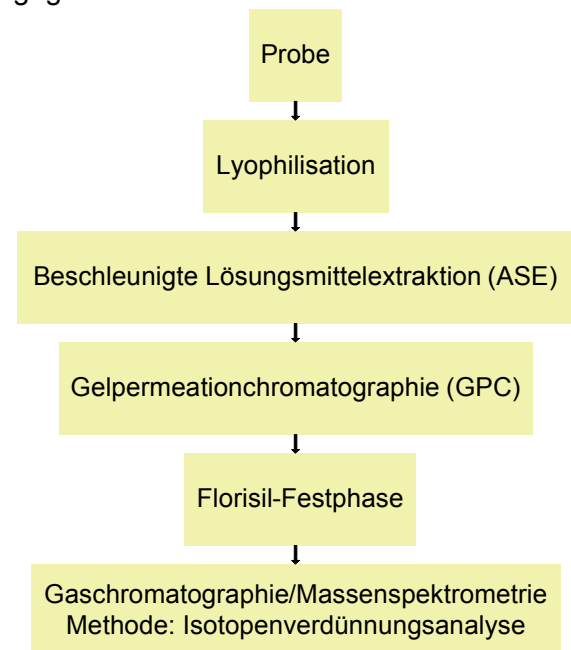


Abb. 2: Methode zur Bestimmung der PBDE in Lebensmitteln

Die Elution erfolgte mit einem Cyclohexan/Ethylacetat-Gemisch. Vor Einengung des Eluats mittels Rotationsverdampfer wurde 1 ml Toluol zugesetzt. Das eingengte Eluat wurde auf eine mit deaktiviertem Florisil gefüllten Festphase aufgegeben. Die Elution der Festphase erfolgte mit Toluol. Das Eluat wurde mittels Rotationsverdampfer eingengt, in ein braunes Probengefäß überführt und im Stickstoffstrom weiter aufkonzentriert. Abschließend wurde ein markierter Wiederfindungsstandard zugesetzt. Diese Lösung wurde zur GC/HRMS-Bestimmung verwendet.

Die GC/HRMS-Bestimmungen wurden mit einem doppelfokussierenden Sektorfeld-Massenspektrometer DFS der Fa. Thermo Electron, welches mit einem Trace-Gaschromatographen 2000 gekoppelt war, durchgeführt. Zur Trennung wurde eine Kapillar-GC-Säule DB5-MS (30 m x 0,25 mm i. d. x 0,1 µm Filmdicke) von J&W Scientific verwendet. Die Ofenanfangstemperatur von 70 °C wurde 2,0 min gehalten, dann wurde zunächst mit einer Rate von 20 °C/min auf 230 °C und anschließend mit einer Rate von 6 °C/min auf 330 °C aufgeheizt. Diese Endtemperatur wurde für 25 min beibehalten. Trägergas war Helium, es wurde ein konstanter Fluss von 1,0 ml/min verwendet. Die Transferline-Temperatur wurde auf 280 °C gesetzt. Das GC/HRMS-System wurde im Elektronenstoß-Ionisationsmodus bei einer Auflösung von 10000 (10 % Tal) betrieben. Kalibrierungs- und Referenzgas war Perfluorkerosin (PFK). Die Ionenquellentemperatur betrug 280 °C, die Elektronenenergie 45 eV. 1 µl wurde splittlos injiziert, der Splittausgang blieb 2,0 min geschlossen. Identifizierung und Quantifizierung der PBDE-Kongeneren erfolgten über Retentionszeit und spezifische Massen.

Die Methode wurde durch Überprüfung entsprechender analytischer Parameter, durch Untersuchung von Referenzmaterialien und durch Teilnahme an einem Ringversuch evaluiert.

Ergebnisse und Diskussion

Jede der drei Varianten der Methoden-evaluierung (analytische Parameter, Referenzmaterialien und Ringversuch) zeigte, dass mit der entwickelten Methode die empfindliche und sichere Bestimmung der BDE-Kongeneren 28, 47, 99, 100, 153, 154 und 183 möglich ist, für BDE 209 muss eine weitere Optimierung der Methode hinsichtlich einer empfindlicheren Bestimmung erfolgen, wofür primär eine weitere Absenkung des Methodenblindwerts notwendig ist. Mit der Methode wurden die PBDE-Gehalte und -Kongenerenverteilungen von 103 Proben verschiedener tierischer Lebensmittel bestimmt.

PBDE-Gehalte und -Kongenerenverteilungen in tierischen Lebensmitteln

Das Lebensmittel-Screening sollte einen Überblick über PBDE-Kontaminationen bei in Deutschland konsumierten tierischen Erzeugnissen verschaffen. Dazu wurden von Experten aus den jeweiligen Bereichen ca. 20 Proben jeder Produktkategorie, die eine möglichst hohe Aussagekraft gewährleisten, aus einem für den deutschen Verbraucher repräsentativen Probenpool ausgewählt. Im Einzelnen wurden 24 Fischproben, 18 Schweine- und Rindfleischproben, 12 Huhn- und Putenfleischproben, 24 Eiprobe, 15 Butter- und 10 Quark- bzw. Käseproben untersucht.

Der Medianwert für den Gesamt-PBDE-Gehalt – Summenparameter aus den Gehalten von BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154 und 183 – lag für Fisch bei 0,77 µg/kg, für Schweine-/Rindfleisch bei 0,36 µg/kg, für Huhn-/Putenfleisch bei 0,25 µg/kg, für Eier bei 0,33 µg/kg, für Butter bei 0,27 µg/kg und für Quark-/Käseprodukte bei 0,42 µg/kg, wobei der Gehalt für Fisch auf Frischmasse und für die übrigen Produktgruppen auf den Fettgehalt bezogen wurde (Abb. 3). Fisch wies neben dem höchsten mittleren Kontaminationsniveau auch die größte Streubreite beim Gesamt-PBDE-Gehalt auf. Die geringste Variation des PBDE-Gehaltes fand sich bei Butter.

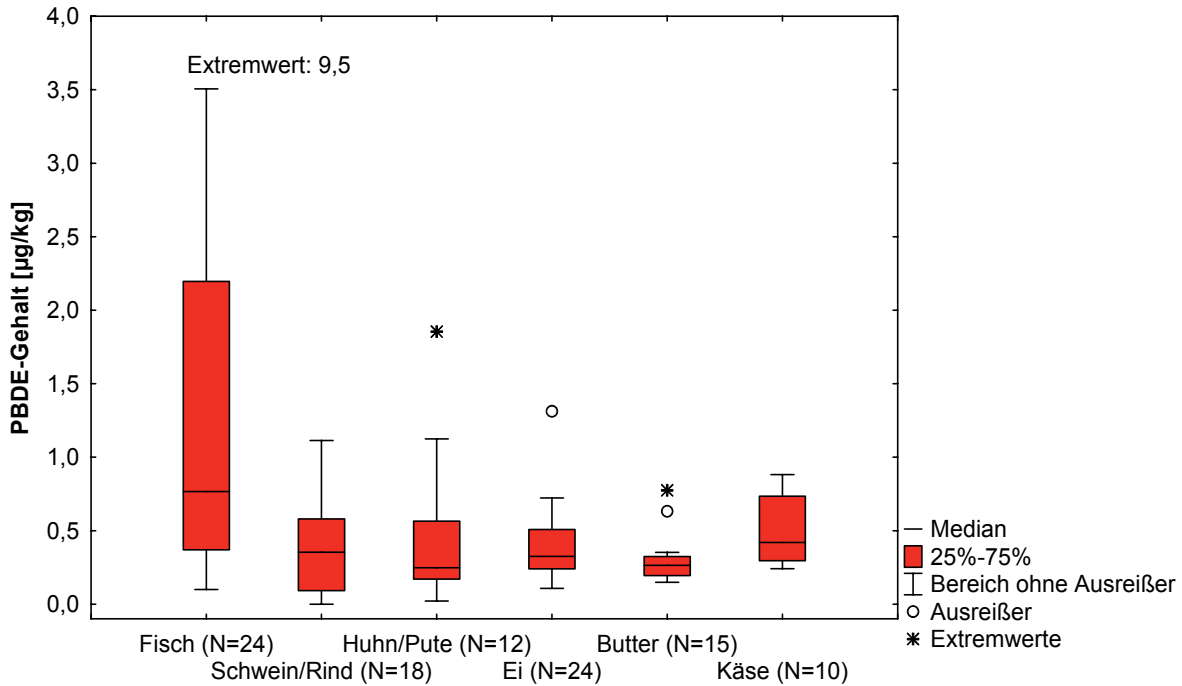


Abb. 3: Box-Whisker-Plots der Gesamt-PBDE-Gehalte (Σ BDE 28-183) verschiedener untersuchter Lebensmittelgruppen, bezogen auf den Fettgehalt für Schwein/Rind, Huhn/Pute, Ei, Butter, Käse und bezogen auf Frischmasse für Fisch

Bezogen auf Butter wiesen Eier eine um den Faktor 2, Schweine-/Rindfleisch, Hühner-/Putenfleisch und Quark-/Käseproduk-

te eine um den Faktor 3 größere Variationsbreite auf (Box-Whisker 25%-75%-Bereich).

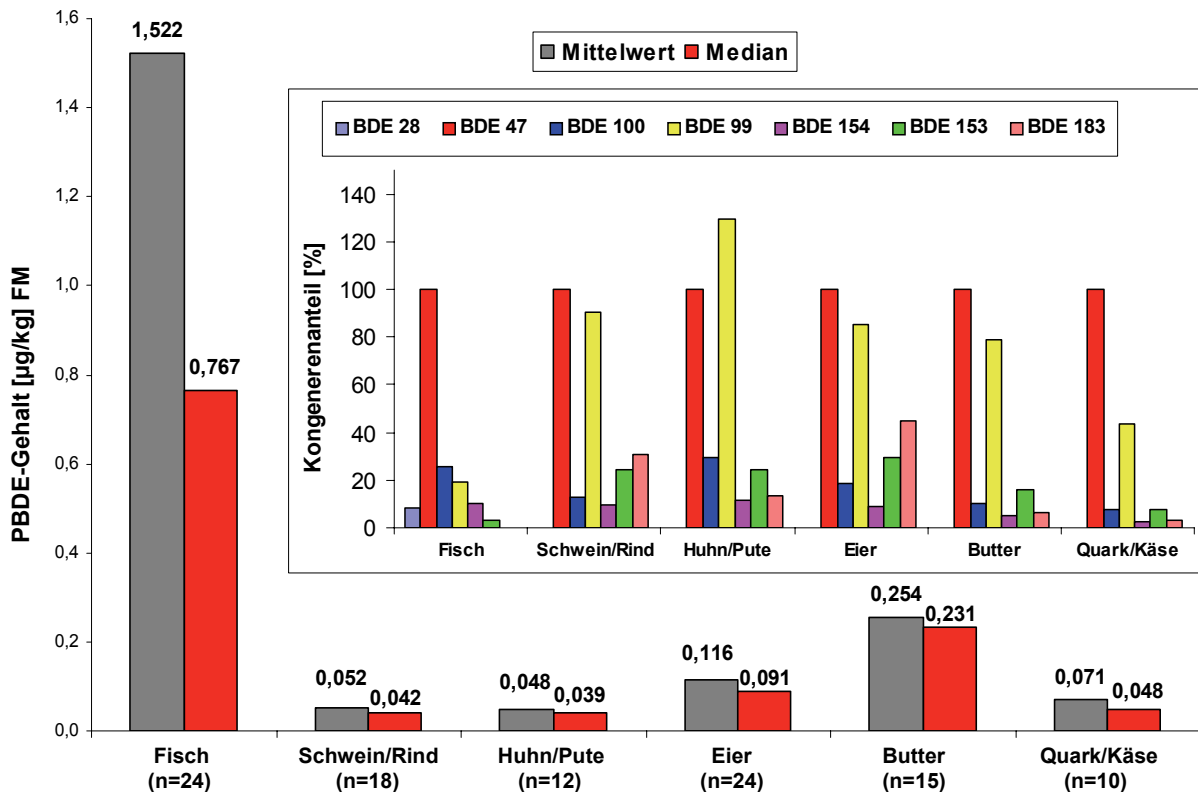


Abb. 4: Mittel- und Medianwerte des Gesamt-PBDE-Gehaltes (Σ BDE 28-183) in verschiedenen tierischen Lebensmitteln, bezogen auf Frischmasse, und entsprechende Kongenerenverteilungen, bezogen auf BDE 47 (100 %) (oberes Diagramm)

Gemäß Definition entsprechend EU-Verordnung 1881/2006 vom 19. Dezember 2006 (EU-Kommission, 2006) werden die Gehalte entsprechender Kontaminanten bei tierischen Lebensmitteln, ausgenommen Fisch, auf den Fettgehalt bezogen. Zum besseren Vergleich der Kontaminationsniveaus der einzelnen Produktgruppen wurden in Abbildung 4 jedoch die Median- und Mittelwerte aller Lebensmittelgruppen auf Frischmasse bezogen.

Die Ergebnisse demonstrieren, dass Fisch erheblich stärker kontaminiert war – im Mittel um Faktor 20 gegenüber nicht aquatisch tierischen Fleischarten und um Faktor 3-15 gegenüber nicht aquatisch tierischen Sekundärprodukten – als die übrigen untersuchten Lebensmittelgruppen. Bei den nicht aquatisch tierischen Lebensmitteln war Butter um den Faktor 5 und Ei um den Faktor 2 höher belastet als Schweine-/Rindfleisch, Huhn-/Putenfleisch und Quark-/Käseprodukte, die nahezu identische Medianwerte aufwiesen.

Das Kongenerenmuster – jeweils gemittelt über alle untersuchten Proben der jeweili-

gen Produktgruppe – von Fisch unterschied sich gravierend von denen der anderen tierischen Lebensmittel, die einander sehr ähnlich waren (Abb. 4). Hauptkongener bei Fisch war BDE 47, während die Anteile der übrigen Kongenere unter 40 % relativ zu diesem lagen, mit höchster Gewichtung von BDE 100 und 99. Die „gemittelten“ Muster der nicht aquatisch tierischen Lebensmittel wichen vom „Fischmuster“ v. a. durch einen erhöhten BDE 99-Anteil, der in etwa dem von BDE 47 entsprach, ab. Gleichzeitig waren BDE 153 und 183 höher gewichtet, insbesondere bei Schweine-/Rindfleisch und Eiern. In Einzelproben gab es aber zum Teil starke Abweichungen vom „mittleren“ Muster, v. a. in Bezug auf BDE 183, gezeigt für Schweine- und Rindfleisch in Abbildung 5. In den nicht aquatisch tierischen Lebensmitteln scheinen im Vergleich zu Fisch die höherbromierten (\geq hexa) relativ zu den niederbromierten Kongeneren (\leq penta) höher gewichtet zu sein. Diese Daten werden auch durch andere Studien unterstützt (GOMARA *et al.*, 2006; BOCIO *et al.*, 2003; HOOPER *et al.*, 2007).

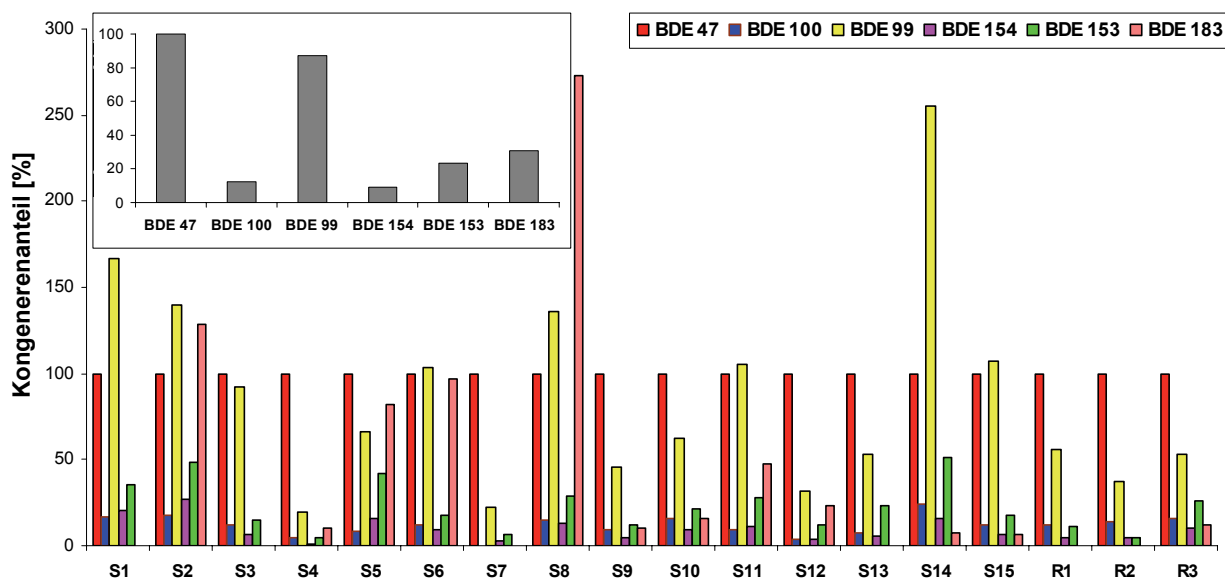


Abb. 5: PBDE-Kongenerenverteilungen in einzelnen Schweine- (S1-S15) und Rindfleischproben (R1-R3), bezogen auf BDE 47 (100 %), und entsprechende gemittelte Verteilung über alle Proben (kleines Diagramm)

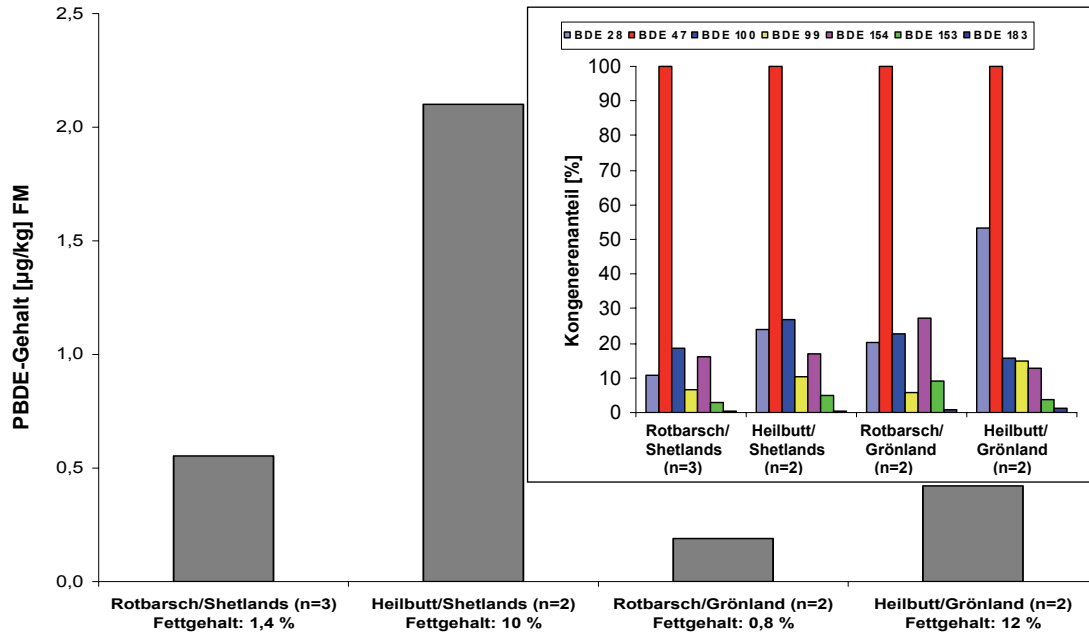


Abb. 6: PBDE-Gehalte und -Kongenerenverteilungen für unterschiedliche Regionen, differenziert nach Fischart

Die bisherigen Daten lassen, jedoch unter Zugrundelegung nur geringer Probenzahlen, vermuten, dass bei Fisch sowohl die Herkunft als auch die Fischart – vermutlich bedingt durch den entsprechenden Fettgehalt – Einfluss auf den PBDE-Gehalt nehmen (Abb. 6). So scheint z. B. Heilbutt als auch Rotbarsch der Shetland-Region stärker mit PBDE belastet zu sein als die entsprechenden Fischarten aus der Grönland-Region. Gleichzeitig deuten die Ergebnisse darauf hin, dass Heilbutt aus

beiden Regionen höher kontaminiert ist als der entsprechende Rotbarsch. Heilbutt weist dabei mit ca. 11 % einen erheblich höheren Fettgehalt auf als Rotbarsch mit ca. 1 %. Eine Korrelation bei Fisch zwischen Fettgehalt und Kontaminationslevel wurde auch schon von anderen Forschungsgruppen vermutet (BOCIO *et al.*, 2003; TITTELMIER *et al.*, 2004; LOHMANN *et al.*, 2006; GOMARA *et al.*, 2006; MARCHANT *et al.*, 2006; SIROT *et al.*, 2006).

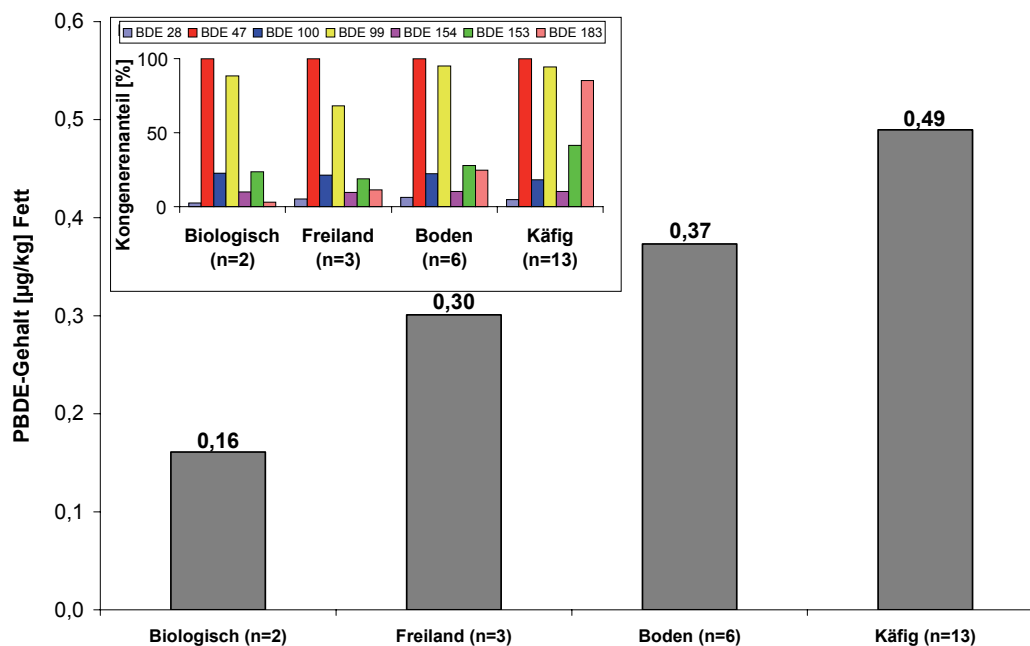


Abb. 7: Mittlere PBDE-Gehalte (Σ BDE 28-183) und -Kongenerenverteilungen (bezogen auf BDE 47 (100 %) kleines Diagramm) verschiedener Eierproben, differenziert nach Haltungsform der Legehennen

Für die anderen Lebensmittelgruppen lassen die Daten nicht auf Herkunftseffekte innerhalb Deutschlands schließen. Weiterhin lieferten die Daten keinen Hinweis auf speziesspezifische Unterschiede in Gehalt und Muster zwischen Schwein und Rind als auch Huhn und Pute. Jedoch scheint bei Eiern die Haltungsform der Legehennen Einfluss auf PBDE-Gehalt und -Muster zu nehmen (Abb. 7). Eier von Hennen aus biologischer Haltung und Freilandhaltung wiesen gemäß dieser Studie im Mittel niedrigere PBDE-Gehalte auf als solche von Hennen aus Boden- und Käfighaltung. Letztgenannte zeigten ebenfalls im Mittel erhöhte BDE 183-Anteile. BDE 183 – das Hauptkongener des Octa-Gemisches – wies bezüglich des Gehaltes bei Eiern eine erheblich größere Schwankungsbreite auf als die übrigen Kongenere (Abb. 8). Die Schwankungsbreite des Gesamt-PBDE-Gehaltes (Σ PBDE, Abb. 8) ist überwiegend auf die Variation des Kongeners BDE 183 zurückzuführen. Erhöhte Gehalte dieser Kontaminante fanden sich auch in einzelnen Schweine-, Hühner- und Putenfleischproben. Dies deutet daraufhin, dass der Eintrag dieses Kongeners in Tierpopulationen auf spezifische Faktoren bei der Tierhaltung (Futter, „Umgebung“) bedingt zu sein scheint. Nähere Aussagen hierzu können derzeit aufgrund der vorliegenden Datenbasis jedoch nicht getroffen werden. Hierzu muss eine konkret auf dieses Problem abgestellte Probenakquirierung erfolgen.

Bei Milchprodukten sind die Kongenerenmuster von Quark-, Schnitt- und Hartkäse identisch, unterscheiden sich aber von dem der Butterproben durch einen geringeren BDE 99- und BDE 153-Anteil (Abb. 4). Der PBDE-Gehalt von Schnitt- und Hartkäse (n=5) ist im Vergleich zu dem der verschiedenen Quarksorten (n=5) jedoch höher. Der Grund hierfür könnte – wie bei Fisch – in einer Korrelation des Kontaminationslevels zum Fettgehalt begründet sein – der Fettgehalt ist bei Schnitt- und Hartkäse erheblich höher als bei Quarkprodukten. Die PBDE-Belastung von Butter ist, bezogen auf Fett, niedriger, bei Bezug auf Frischmasse höher als die von Käse. An diesem Beispiel wird deutlich, dass die jeweilige Bezugsgröße bei Vergleichen von Kontaminationsniveaus von entscheidender Bedeutung ist. Zur Abschätzung des Beitrags der einzelnen Lebensmittel zur Humanbelastung mit diesen Kontaminanten ist ein Bezug auf Frischmasse sinnvoll.

Die Ergebnisse dieser Studie lassen vermuten, dass das Kongenerenmuster des „Erzeugertieres“ (z. B. Huhn, Rind) in Folgeprodukte (z. B. Ei, Milch) übertragen wird, dargestellt für Huhn/Ei in Abbildung 9). Es wird deutlich, dass die Kongenerenmuster von Hühnerfleisch und Eiern einander sehr ähnlich sind. Eine noch stärkere Annäherung beider Muster würde vermutlich die Untersuchung von Fleisch und Eiern desselben Huhns bewirken.

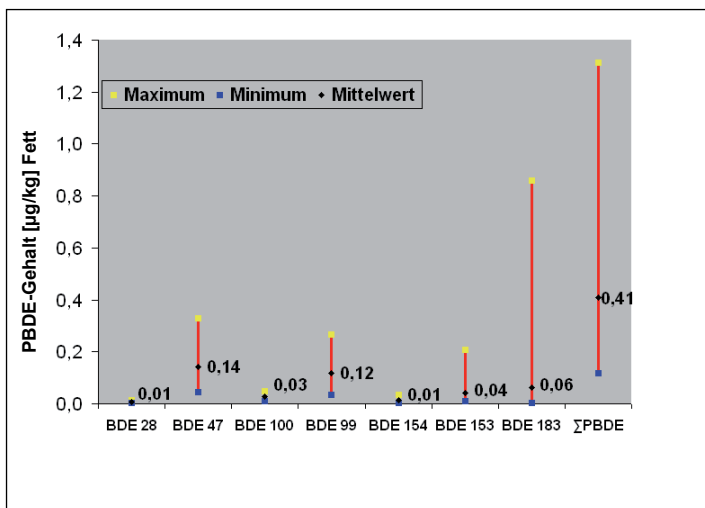


Abb. 8: Mittlere Gehalte einzelner PBDE-Kongenere und mittlerer Gesamt-PBDE-Gehalt (Σ BDE 28-183) mit entsprechenden Variationsbereichen bei Eiern (n = 24)

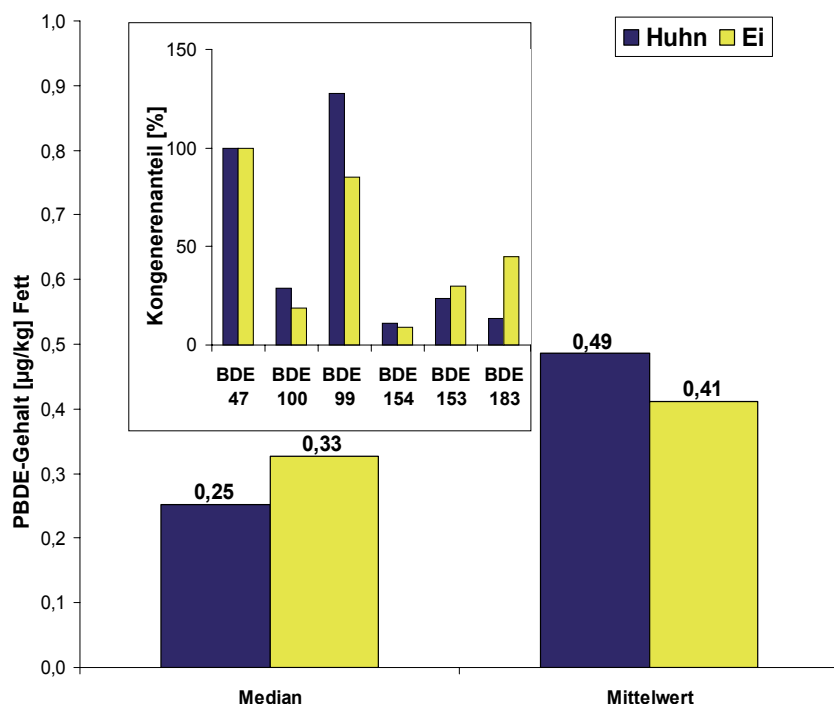


Abb. 9: Median- und Mittelwerte des Gesamt-PBDE-Gehaltes (Σ BDE 28-183) als auch mittlere Kongenerenverteilungen (bezogen auf BDE 47 (100 %) oberes Diagramm) von Huhn (n = 10) und Ei (n = 24)

BDE 209 – das einzige PBDE-Produkt, dessen Einsatz aktuell in der EU noch erlaubt ist – wurde in dieser Studie nicht in die Berechnung des Gesamt-PBDE-Gehaltes einbezogen. Der Grund hierfür liegt in der zurzeit noch erheblich schlechteren Sensitivität der entwickelten Methode für dieses Kongener im Vergleich zu den anderen Kongeneren. Aktuelle Ringversuche zeigen, dass die sensitive und korrekte Bestimmung des Dekakongeners gegenwärtig noch eine generelle, laborübergreifende Problematik darstellt. Mit der hier präsentierten Methode ist es aber dennoch möglich, Abschätzungen hoher BDE 209-Gehalte (abhängig von der Matrix > 2-3 µg/kg) vorzunehmen. Die Ergebnisse zeigen, dass das Dekakongener nicht generell im genannten Konzentrationsbereich präsent ist, aber sporadisch Proben gefunden werden, die sehr hohe Gehalte – im Vergleich zu den übrigen PBDE-Kongeneren – an BDE 209 aufweisen (Höchster Gehalt einer Probe in dieser Studie: 13 µg/kg). Solche „hoch belasteten“ Proben fanden sich bei den Lebensmittelgruppen Ei und Butter. Die Ergebnisse deuten daraufhin, dass BDE 209 nicht ubiquitär in hohen Konzentrationen in der Umwelt oder im Futter der Tiere vor-

handen ist, dass aber vereinzelt Orte (Punktquellen) vermutet werden können, die immense Belastungen mit dem Dekakongener aufweisen müssen. Obwohl zurzeit BDE 209 noch als relativ unkritische Verbindung angesehen wird, bleibt zu bedenken, dass das Dekakongener sowohl von Tieren resorbiert als auch zu toxischeren niederbromierten Kongeneren abgebaut werden kann (STAPLETON *et al.*, 2006; STAPLETON *et al.*, 2004).

Die Ergebnisse dieser Studie deuten darauf hin, dass bei den nicht aquatisch tierischen Lebensmitteln oftmals Einflüsse wirksam werden, die in „speziellen Faktoren“ der Tierhaltung begründet sein müssen (Umgebung, Futter des Tieres) und zu einer teilweisen, sehr starken Belastung mit einzelnen PBDE-Kongeneren und somit zu von einander abweichenden Kongenerenmustern bei Proben innerhalb einer Produktkategorie führen. Im Gegensatz hierzu ist das Muster bei allen Fischproben aus Deutschland sehr ähnlich. Der Grund hierfür sollte darin liegen, dass PBDE aktuell noch in „Gegenständen des täglichen Gebrauchs“ – und zwar abhängig vom Produkt in unterschiedlichen „in-

dustriellen“ Mischungen – Verwendung finden, die gegebenenfalls auch in der Umgebung von Tieren benutzt werden und in der Folge zu einer Kontamination des betreffenden Tieres führen können.

Die hier vorgestellten Daten sollen als deutscher Beitrag in ein geplantes EU-Monitoring-Projekt einfließen und dazu beitragen aus einem dann noch wesentlich größeren Datensatz genauere Schlussfolgerungen hinsichtlich der Belastung tierischer Lebensmittel mit PBDE zu ziehen.

Ausblick

Es wäre sinnvoll die vorhandenen Daten um PBDE-Kontaminationswerte für verarbeitete Produkte der schon analysierten Lebensmittelgruppen zu erweitern, um zu überprüfen, ob eine Verringerung der Kontaminantenkonzentration bei Verarbeitung erfolgt oder ob z. B. Sekundärkontaminationen bei der Verarbeitung eingebracht werden, die dann in der Folge zu einer Erhöhung der PBDE-Konzentrationen führen. In diesem Zusammenhang sollte die Methode nochmals bezüglich der Sensitivität für BDE 209 optimiert werden, wofür primär eine weitere Absenkung des entsprechenden Methodenblindwertes notwendig ist. Mit einer für das Dekakongener entsprechend sensitiven Methode sollten dann die Ursachen für sporadisch auftretende Hochkontaminationen mit dieser Kontaminante erforscht werden. Eine entsprechende Ursachenforschung wäre auch für auftretende Hochkontaminationen mit BDE 183 anzuraten.

Schließlich sollte das bromierte Flamm- schutzmittel Hexabromcyclododecan (HBCD) in die bestehende Analysen- methode integriert werden, da diese Ver- bindung immer stärker an Relevanz ge- winnt und in Europa schon in höherer Menge eingesetzt wird als BDE 209. Für dieses Flamm- schutzmittel wurden neuro- toxische Wirkungen als auch Toxizität durch Interaktion mit dem Schilddrüsen- hormonsystem nachgewiesen. Die Ver- bindung steht außerdem im Verdacht eine nicht mutagene Induktion von Krebs zu bewirken (COVACI *et al.*, 2006).

Danksagung

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) finanziert.

Literatur

Alaee M., Arias P., Sjödin A., Bergman A. (2003): An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environ. Int.* 29, 683-9

Bocio A., Llobet J.M., Domingo J.L., Corbella J., Teixido A., Casas C. (2003): Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Foodstuffs: Human Exposure through the Diet. *J. Agric. Food Chem.* 51, 3191-5

Bromine Science and Environmental Forum (2006): Total Market Demand. www.bsef.com

Covaci A., Gerecke A.C., Law R.J., Voorspoels S., Kohler M., Heeb N.V., Leslie H., Allchin C.R., de Boer J. (2006): Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3679-88

Eriksson P., Jakobsson E., Fredriksson A. (2001): Brominated flame-retardants: A novel class of developmental neurotoxicants in our environment. *Environ. Health Persp.* 109, 903-8

Eriksson P., Viberg H., Fischer C., Wallin M., Fredriksson A. (2002): A comparison on developmental neurotoxic effects of hexabromocyclododekane, 2,2', 4,4', 5,5'-hexabromodiphenylether (PBDE) and 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB153). *Organohalogen Compd.* 57, 389-90

Eriksson P., Viberg H., Jakobsson E., Orn U., Fredriksson A. (2002): A brominated flame retardant 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether: Uptake, retention, and induction of neurobehavioral alterations in mice during a critical phase of neonatal brain development. *Toxicol. Sci.* 67, 98-103

Europäische Kommission (2003): EU Directive (76/769/EEC) on waste electrical and electronic equipment (WEEE) and on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS). 24th amendment of 6 February 2003

Europäische Kommission (2006): Verordnung Nr. 1881/2006 vom 19. Dezember 2006 zur

Festsetzung der Höchstgehalte für bestimmte Kontaminanten in Lebensmitteln.

Gomara B., Herrero L., Gonzalez M.J. (2006): Analysis of tri- to deca-brominated diphenyl ethers in Spanish commercial foodstuffs. *Organohalogen Compd.* 68, 2162-5.

Hale R.C., La Guardia M.J., Harvey E.P., Gaylor M.O., Mainor T.M., Duff W.H (2001): Flame retardants – Persistent pollutants in land-applied sludges. *Nature* 412, 140-1

Hale C.H., La Guardia M.J., Harvey E., Minor T.M. (2002): Potential role of fire retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to US environment. *Chemosphere* 46, 729-35

Hooper K., Holden A., Chun C., Linthicum J., Walton B.J. (2007): "Terrestrial" vs "Aquatic" Food Webs: High BDE-209, -183, and -153 Levels in Penegrine Falcon Eggs from California. *Organohalogen Compd.* 69, 2713-6

Lohmann N., Stehr C., Herrmann T., Paepke O. (2006): Actual levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish and fish related matrices and temporal trends. *Organohalogen Compd.* 68, 1796-9

Marchand P., Antignac J.P., Brosseau A., Gade C., Venisseau A., Sabatie M.-R., Sirot V., Tard A., Volatier J.L., Leblanc J.C., Andre F., Le Bizec B. (2006): Factors (trophic levels, fish species, habitat, fat content....) influencing PCDD/F, PCB and PBDE concentration in fish retailed in France. *Organohalogen Compd.* 68, 608-11

McDonald T.A. (2002): A perspective on the potential health risks of PBDEs. *Chemosphere* 46, 745-55

Salomon M. (2005): Brominated flame retardants - status quo in risk discussion. *Umwelt-med Forsch Prax* 10, 183-97

Scientific panel on contaminants in the food chain (2006): Advice of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the commission related to the relevant chemical compounds in the group of brominated flame retardants for monitoring in feed and food (Question N° EFSA-Q-2005-244). *The EFSA Journal* 328, 1-4

Sirot V., Marchand P., Le Bizec B., Venisseau A., Brosseau A., Volatier J.-L., Leblanc J.C. (2006): Food exposure to persistent organic pollutants among French high seafood consumers (Calipso study). *Organohalogen Compd.* 68, 383-6

Sjödin A., Jakobsson E., Kierkegaard A., Marsh G., Sellström U. (1998): Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromkal 70-5DE. *J. Chromatogr. A*, 822, 83-89

Stapleton H.M., Alaee M., Letcher R.J., Baker J.E. (2004): Debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure. *Environ. Sci. Technol.* 38, 112-19

Stapleton H.M., Brazil B., Holbrook R.D., Mitchelmore C.L., Benedict R., Konstantinov A., Potter D. (2006): In vivo and in vitro debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) by juvenile rainbow trout and common carp. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4653-8

Tittlemier S.A., Forsyth D., Breakell K., Virgin V., Ryan J.J., Hayward S. (2004): Polybrominated Diphenyl Ethers in Retail Fish and Shellfish Samples Purchased from Canadian Markets. *J. Agric. Food Chem.* 52, 7740-5

Webster T., Vieira V., Schechter A. (2005): Estimating human exposure to PBDE-47 via air, food and dust using Monte Carlo methods. *Dioxin 2005, 25th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs and ISPAC 20, 20 International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds, Toronto Canada, August 21-26, 2005*

De Winter-Sorkina R., Bakker M.I., Wolterink G., Zeilmaker M.J. (2006): Brominated flame retardants: occurrence, dietary intake and risk assessment. RIVM-report 320100002/2006, 1-85, <http://rivm.openrepository.com/rivm/bitstream/10029/7303/1/320100002.pdf>

Zhou T., Ross D.G., De Vito M.J., Crofton K.M. (2001): Effects of short-term in vivo exposure to polybrominated diphenyl ethers on thyroid hormones and hepatic enzyme activities in weanling rats. *Toxicol. Sci.* 61, 76-82

